

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-317966

(43)Date of publication of application : 07.11.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
C07D209/86  
C09K 11/06

(21)Application number : 2003-114193

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 18.04.2003

(72)Inventor : THOMS TRAVIS  
CHEN JIAN-PING

(30)Priority

Priority number : 2002 131382 Priority date : 25.04.2002 Priority country : US

## (54) CARBAZOLE-BASED MATERIAL FOR GUEST-HOST ELECTROLUMINESCENCE SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a guest-host light emitting system suited for use in an organic light emitting device.

SOLUTION: In one mode, a host material includes electron-donating chemical species bonded to nitrogen and a compound having an aromatic amine group bonded to a single or a plurality of carbon atoms, or a carbazole core having carbazole group. In another mode, the host material includes a compound having a single atom or a monocyclic core bonded to a single or a plurality of carbazole parts, which themselves may be substituted with an electron-donating group. The disclosed host material has a large band gap potential and high energy excited triplet state, to emit a short wavelength phosphorescence by a guest material accompanied thereto.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3780264

[Date of registration] 10.03.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-317966  
(P2003-317966A)

(43) 公開日 平成15年11月7日 (2003.11.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テグド* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 7 D 209/86		C 0 7 D 209/86	4 C 2 0 4
C 0 9 K 11/06	6 4 5	C 0 9 K 11/06	6 4 5

審査請求 有 請求項の数16 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-114193(P2003-114193)

(22) 出願日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(31) 優先権主張番号 10/131382

(32) 優先日 平成14年4月25日 (2002.4.25)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 トラヴィス トムス

アメリカ合衆国 カリフォルニア州

92612, アーバイン, イノベーション

ドライブ 110 キヤノン デベロップメ

ント アメリカス, インコーポレイテッ

ド 内

(74) 代理人 100076428

弁理士 大塚 康徳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲスト-ホスト・エレクトロルミネッセンス系のためのカルバゾール基材料

(57) 【要約】

【課題】 有機発光デバイスで用いるのに適するゲスト-ホスト発光系を提供すること。

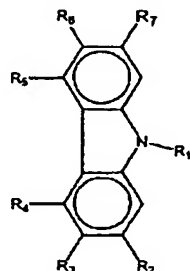
【解決手段】 一態様において、ホスト材料は、窒素に結合した電子供与性化学種、および1個または複数の炭素原子に結合した芳香族アミン基もしくはカルバゾール基をもつカルバゾール・コアを有する化合物を含む。別の態様において、ホスト材料は、それら自体電子供与性基で置換されていてもよい、1個または複数のカルバゾール部分に結合する単原子もしくは単環のコアを有する化合物を含む。開示されたホスト材料は、大きなバンド・ギャップ・ポテンシャルおよび高エネルギー3重項励起状態をもつので、それに付随するゲスト材料による短い波長の燐光の放出が可能となる。

1

## 【特許請求の範囲】

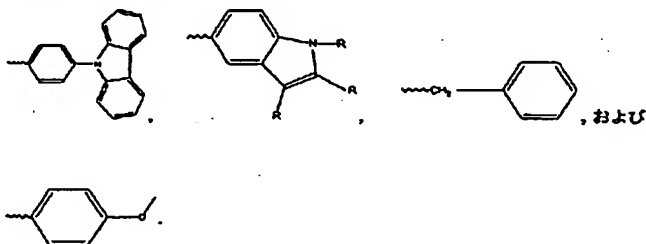
【請求項1】 ゲストおよびホストを含んだ、有機発光デバイスに使用するためのゲスト-ホスト発光系であって、  
前記ホストが次の構造を有するカルバゾール基化合物を含み、

【化1】



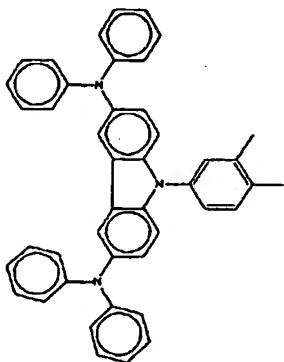
式中、R<sub>1</sub>が電子供与性基であり、  
R<sub>2</sub>からR<sub>7</sub>の少なくとも1つが、ホール輸送能力をもつ、芳香族アミンまたはカルバゾール部分であり、  
前記ゲストが前記ホストより小さいバンド・ギャップを有する発光化合物であることを特徴とするゲスト-ホスト発光系。

【請求項2】 前記ゲストが燐光発光体であり、前記ホ



からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のゲスト-ホスト発光系。

【請求項9】 前記カルバゾール基化合物が次の構造【化3】



を有することを特徴とする請求項1に記載のゲスト-ホスト発光系。

【請求項10】 ホストおよびゲストを含んだ、有機発光デバイスに使用するためのゲスト-ホスト発光系であって、

2

\* ストより低い第1励起3重項状態をもつことを特徴とする請求項1に記載のゲスト-ホスト発光系。

【請求項3】 前記ゲストによる発光が、約500nmより短い波長で起こることを特徴とする請求項1に記載のゲスト-ホスト発光系。

【請求項4】 前記ゲストが蛍光発光体であり、前記ホストより低い第1励起1重項状態をもつことを特徴とする請求項1に記載のゲスト-ホスト発光系。

【請求項5】 前記ゲスト-ホスト発光系による発光が、実質的に前記ゲストの特性発光波長で起こることを特徴とする請求項1に記載のゲスト-ホスト発光系。

【請求項6】 R<sub>1</sub>が、置換および無置換アルキル電子供与性基、ならびに置換、無置換およびヘテロ置換芳香族電子供与性基からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のゲスト-ホスト発光系。

【請求項7】 R<sub>1</sub>が、アルキル基および芳香族基からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のゲスト-ホスト発光系。

【請求項8】 R<sub>1</sub>が、C<sub>1</sub>〜C<sub>9</sub>の分岐または直鎖のアルキル、フェニル、

【化2】

前記ホストが、炭素、ベンゼン、フラン、チオフェン、ピロールおよびテトラフェニルメタンからなる群から選択されるコア、ならびに前記コアに結合する、2個以上のカルバゾール基または電子供与性基で置換されたカルバゾール基を含み、

前記ゲストが前記ホストより小さいバンド・ギャップ・ポテンシャルを有する発光物質であるゲスト-ホスト発光系。

【請求項11】 前記カルバゾール基の少なくとも1つが、フェニル電子供与性基、アルキル電子供与性基、およびアミン電子供与性基からなる群から選択される少なくとも1つの電子供与性基で置換されていることを特徴とする請求項10に記載のゲスト-ホスト発光系。

【請求項12】 前記ゲストが燐光発光体であり、前記ホストより低い第1励起3重項状態をもつことを特徴とする請求項10に記載のゲスト-ホスト発光系。

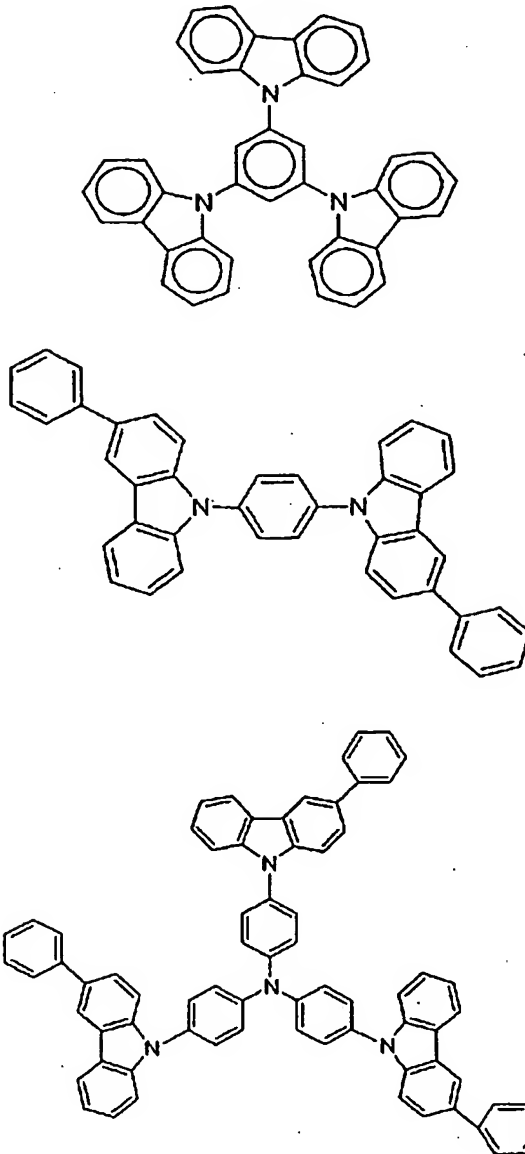
【請求項13】 前記ゲストが蛍光発光体であり、前記ホストより低い第1励起1重項状態をもつことを特徴とする請求項10に記載のゲスト-ホスト発光系。

【請求項14】 前記ゲストによる発光が、500nm

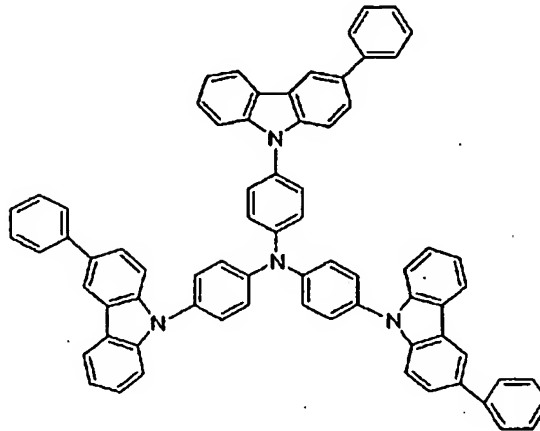
より短い波長で起こることを特徴とする請求項10に記載のゲスト-ホスト発光系。

\*【請求項15】 前記ホストが次の式

\* 【化4】



および



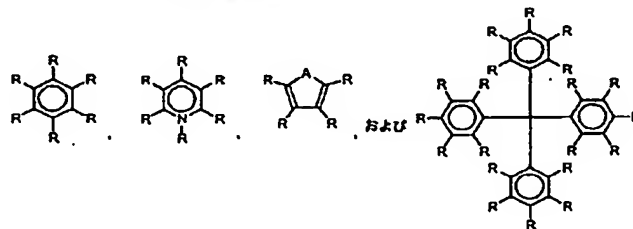
からなる群から選択される化合物を含むことを特徴とする請求項10に記載のゲスト-ホスト発光系。

【請求項16】 ホストおよびゲストを含んだ、有機発光デバイスに使用するためのゲスト-ホスト発光系であ

※って、

前記ホストが次式からなる群から選択される化合物を含み、

【化5】



式中、AはO、SまたはNであり、  
少なくとも2つのRはカルバゾールまたは置換カルバゾールであり、

前記ゲストが約500nmより短い波長を有する燐光発光体であり、

50 前記ホストは前記ゲストより高い第1励起3重項状態を

有することを特徴とするゲスト-ホスト発光系。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス・デバイス(OLED)における発光層(emissive layer)として有用なゲスト-ホスト系を対象とする。より詳細には、本発明は、可視スペクトルの青色領域のような比較的短い発光波長をもつ蛍光および燐光ゲスト発光体(emitter)を収容するように構成されたホスト材料を対象とする。特に好ましい実施形態において、本発明は燐光を発するゲストを有するゲスト-ホスト系を対象とする。

【0002】

【従来の技術】有機発光デバイス(organic light emitting device、OLED)は通常、酸化インジウムスズ(ITO)のような透明で仕事関数の大きい陽極(anode)、ならびにAl、Mg、Caおよびこれらの合金のような仕事関数の小さい陰極(cathode)の間に、発光材料からなる1層または複数の層を備える。バイアスが電極間に加えられたとき、正電荷(ホール)および負電荷(電子)がそれぞれ、陽極および陰極から、通常それぞれの電極に隣接するホール輸送層および電子輸送層により促進され、(複数の)発光層に注入される。ホールと電子は発光層で結合して光を放出する励起子を形成する。荷電種の移動度に応じて、発光領域の位置は陽極あるいは陰極により近くなり、ある場合にはホール輸送または電子輸送層内のこともある。既知の多層構造体が、例えば、B. R. Hsieh, Ed., 「Organic Light Emitting Materials and Devices」Macromolecular Symposia, 125, 1-48 (1997)に開示されており、参照により本明細書に組み込まれる。

【0003】有機系燐光材料で純粋なフィルムとして蒸着できるものは殆どない。通常、まともな光出力を得るためには、電荷輸送する「小さな」分子あるいはポリマーのいずれかである、ホスト材料とそれらを共蒸着することが必要である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ゲスト-ホスト系としてよく知られるホスト材料には、ホール輸送性4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-ビフェニル(CBP)および電子輸送性8-ヒドロキシキノリンアルミニウム(AIQ)が含まれ、これらは両方ともOLEDで用いられてきた。しかし、既知のホスト材料はすべてのゲストに適するホスト材料ではない。スペクトルの青色領域のようなより短い発光波長をもつゲストに適するホスト材料が当技術分野において求められている。当技術分野においては、燐光を発するゲストを支持することができ、ホスト材料が特に求められている。

【0005】燐光の放出は(蛍光とは対照的に)、励起3重項状態、通常、2個の反対電子が同一スピンをもつ第1励起3重項状態(T1)から、よりエネルギーの低い状態、通常、全ての電子が対を成す1重項基底状態(S0)への遷移を含む。OLED材料における燐光の放出は知られていないわけではないが、1重項遷移に基づく発光(蛍光)に比べて比較的まれである。同じく、3重項遷移に基づくOLEDは相対的に未開発である。スペクトルの青色領域の発光をする極めて少数の燐光ゲスト発光体が知られているが、このような発光体は次世代の発光材料において重要となるであろう。したがって、これらのゲスト発光体を利用するゲスト-ホスト系に適するホスト材料を開発することは非常に望ましい。

【0006】OLED内の効率的な電荷移動、ならびにゲストおよびホスト間の効率的なエネルギー移動ができるように、好ましくは、そのゲスト材料のバンド・ギャップがホスト材料のバンド・ギャップの範囲内にあるように、ホスト材料が選択される。バンド・ギャップあるいはバンド・ギャップ・ポテンシャルは、材料の最高占有分子軌道(HOMO)と最低非占有分子軌道(LUMO)の間のエネルギー差として定義される。

【0007】さらに、その系が燐光系である場合、ホスト材料の第1励起3重項状態(T1)は、好ましくは、ゲストの第1励起3重項状態より高い。蛍光系では、ホストの第1励起1重項状態は通常、ゲストの第1励起1重項状態より高い。本発明によるホスト-ゲスト系は、青色領域(500nmより短い)のような比較的短い波長をもつゲスト発光体を有する場合でさえ、以下の規準(criteria)を満たす。本明細書では、「燐光系」(phosphorescent system)は、発光強度の大部分が、3重項からの遷移によるものであり、またいくらかの蛍光放出を全く含まないわけではない発光系を意味する。同様に、「蛍光系」(fluorescent system)は、強度の大部分が1重項状態からの遷移によるものである発光系を意味する。

【0008】本発明による特に好ましいゲスト-ホスト系は、青色領域に燐光放出波長をもつゲスト発光体、ならびにゲストの特性発光波長でゲストから主に発光するように、十分に高い励起3重項状態(T1)をもつホストを含む。

【0009】

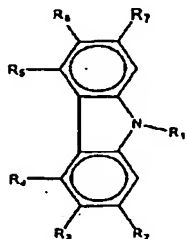
【課題を解決するための手段】電子供与性官能基に囲まれたカルバゾール誘導体が、発光波長が短いゲスト発光体にとって優れたホスト系(system)であることが見出された。これらの化合物は、十分に青色スペクトルとなる発光をするゲストから発光ができるように、十分に大きいバンド・ギャップ、ならびに十分に高いT1およびS1エネルギー状態をもつ。それらはまた、結晶化しようとする傾向がより少なく、形態がより強靱なる

というなるさらなる利益をもたらす。

【0010】このように、一態様において、本発明は、ホストが、次の構造をもつカルバゾール基化合物を含むゲスト-ホスト発光系であり、

【0011】

【化6】



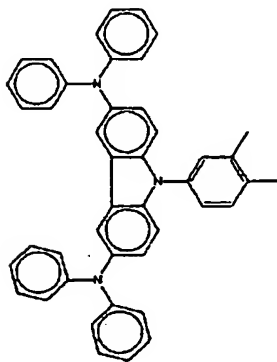
(I)

R<sub>1</sub> はアルキルまたは芳香族電子供与性部分であり、また R<sub>2</sub> から R<sub>7</sub> までの少なくとも 1 つはホール輸送能力を有する芳香族アミンまたはカルバゾールであり、さらにゲストは、ホストより小さいバンド・ギャップ・ポテンシャルを有する発光化合物である。好ましい実施形態において、このホスト-ゲスト系は燐光系であり、ゲストはホストより低い第 1 励起 3 重項状態をもつ。最も好ましい実施形態において、ゲスト発光体は、約 500 nm より小さいピーク波長をもつ燐光の発光体である。

【0012】例えば、R<sub>1</sub> の電子供与性基は置換されたフェニルであるが、ホストにホール輸送能力を与えるジフェニルアミン基で式 (I) のカルバゾールを有利に 2 置換することができる。次の式 (II) は例示である。

【0013】

【化7】



(II)

【0014】スペクトルの緑色領域に 510 nm のピーク波長をもつ燐光を放出するトリス (2-フェニルピリジン) イリジウムを含めて、限定なしに、当技術分野において知られており、今後開発されるものの中から、適切なゲスト発光材料を選択することができる。好ましい実施形態において、前記ゲストはスペクトルの青色領域

に燐光を放出する。

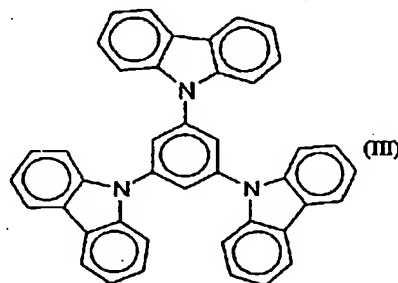
【0015】別の態様において、本発明は、カルバゾールなどの電子供与性官能基により囲まれた、電子が豊富で小さなコア (small electron-rich core) を含むホスト-ゲスト系を対象とする。カルバゾール基に結合する、単環または電子供与性置換基 (トリフェニルメタンなど) をもつ 1 個の炭素原子を有するホスト化合物は、十分に青色スペクトルとなる発光をするゲスト材料から発光できるようにするのに十分に大きいバンド・ギャップと十分に高い T<sub>1</sub> および S<sub>1</sub> エネルギー状態をもつ。

【0016】このように、本発明による有機発光デバイスで使用されるゲスト-ホスト発光系の 1 クラスは、ホストおよびゲストを含み、前記ホストが、炭素、ベンゼン、フラン、チオフェン、ピロールおよびテトラフェニルメタンから選択されるコア、ならびにコアに結合する 2 個以上のカルバゾール基、または電子供与性官能基で置換されたカルバゾール基を含む。前記ゲストはホストより小さなバンド・ギャップ・ポテンシャルをもつ発光材料である。蛍光系、すなわち主に 1 重項遷移に基づく場合、ホストの S<sub>1</sub> はゲストの S<sub>1</sub> より高い。燐光系である場合、ホストの T<sub>1</sub> はゲストの T<sub>1</sub> より高い。

【0017】3 個のカルバゾールの枝 (branch) により囲まれたベンゼン・コアの例が式 (III) として下に示されている。

【0018】

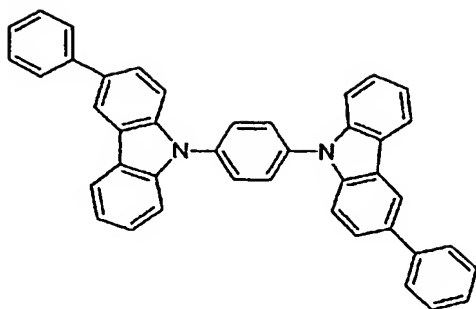
【化8】



【0019】好ましい実施形態において、フェニル、アルキルおよびアミン基を、限定なしに含む電子供与性基で 2 個以上のカルバゾール部分が置換されていてもよい。電子供与性フェニル基で置換された、2 個のカルバゾール部分を有するベンゼン・コアの例が式 (IV) に示されている。

【0020】

【化9】



【0021】以下に記載されるものを含めて、当技術分野において知られておりまた今後開発されるものから、適切なゲスト発光材料を選択することができる。

【0022】この短い概要は、本発明の本質を素早く理解することができるように記載された。添付図と関連させて、その好ましい実施形態についての以下の詳細な説明を参照することにより、本発明のより完全な理解を得ることができる。

【0023】

【発明の実施の形態】本明細書では、ゲスト-ホスト系は、ゲスト発光体化合物がホスト化合物マトリックスにドープされている系であると理解されている。全体として、系の発光スペクトルがゲストの発光スペクトルに似ているような、ゲスト-ホスト系からの発光が得られることが望ましく、最終的な目的は、可視スペクトルの適当な青、緑あるいは赤色領域での、狭いバンド幅の、高強度の発光である。

【0024】ホストの発光がゲストの発光を妨げないように、また系で光を生成しないような遷移ができるだけ少なくなるように、ホストからゲストへ効率的にエネルギーが移動することが好ましい。効率的なエネルギー移動を促進するための第1の方法として、ゲストのバンド・ギャップがホストのバンド・ギャップの範囲内に入るようにすればよい。

【0025】ホストとゲストの間の効率的なエネルギー移動を促進するための第2の方法は、軌道の整列 (alignment) に関連する。1重項ホスト/1重項ゲスト系では、ホストの発光スペクトルとゲストの吸収スペクトルとの間に重なりがあるとき、効率的なエネルギー移動が起こる。しかし、ホストの発光スペクトルが1重項に基づき、ゲストの発光スペクトルが3重項に基づく場合、この近似は成り立たない。ゲストの励起3重項状態がホストのそれより高い場合、エキシプレックス

(励起錯体 exciplex) の形成が通常起こり、良好なエネルギー移動は起こらないであろう。これらの状況では、エネルギー移動を確実に効率的にするために、ゲストのT1状態より高いT1状態をもつホストを選択することが通常好ましい。このことは、ゲストの発光波長がより短くなると実現がより困難になるが、本明細書における発明者等は、適切な電子供与性基をもつカルバ

ゾール基ホスト材料を供用することにより、このことを達成できるということを見出した。したがって、本発明の一態様は、ゲスト発光体のT1エネルギー準位に対する、それらのT1エネルギー準位 (実測または計算による) により、適切なホスト材料を識別することにある。

【0026】実験的に、あるいは化学構造に基づく近似計算で、バンド・ギャップならびにT1およびS1状態を知ることができる。候補となるホストを選別するために、計算による方法を有利に用いることができる。本明細書で計算値が挙げられる場合、計算は、Windows 2000™ (登録商標) を用いるIBM PC™ プラットフォームで実施された。構造を描き、Hypercube, Inc. (Gainesville, Florida) が市販するHyperchem 6.0™ 分子モデル構築ソフトウェアを用いて、予備的な形状の最適化を実施した。構造ファイルを変換し、Hyperchem™ 内で利用できるMOPAC 6.0プログラム・インターフェース、およびAM1半経験法 (一般に公開され利用できるアルゴリズム) を用いて、最終的な形状の最適化を完了した。次に、構造をHyperchem™ フォーマットに逆変換し、理論的なHOMO、T1およびS1励起エネルギー準位を求めるために、ZINDO/S法により、1点CI計算を実施した。これらの値の他の適切な数値計算法も当技術分野において知られているか、あるいは今後開発されることもありうる。

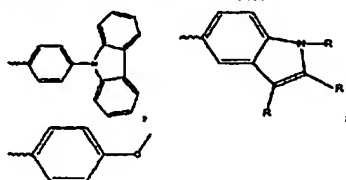
【0027】計算されたT1がホスト材料の候補を比較するために用いられる。2つの材料を計算で評価するのに同じ方法を用いると、それらの相対的なT1状態について、したがって、またホスト材料としての相対的な適性について、それなりに正確な情報を与えると考えられる。しかし、計算による方法は、ホスト材料候補の実際のT1エネルギー準位を正確には予想しないであろう。計算による方法を用いて、ホスト材料候補を分析するためには、化合物は、妥当な比較をするために、構造が類似していなければならないとも考えられている。

【0028】大きな量子効率を得るために、すなわち注入された電荷が高いパーセンテージで結果として可視光の光子を生成するように、ホスト材料はデバイス内の電荷輸送 (ホールまたは電子) を可能にする。本明細

11

害において記載され、特許請求されるゲスト-ホスト系は全て、ホール輸送能力により特徴づけられるホスト材料を有し、これはそのアリールアミンあるいはカルバゾールの枝によりもたらされる。

【0029】第1の実施形態において、ゲスト-ホスト系のホスト材料は、それに結合した、ホール輸送性カルバゾールあるいはアリールアミン部分を有するカルバゾール・コアを含む。カルバゾール・コアの窒素原子に電子供与性化学種が結合して、より高いエネルギーの励起\*

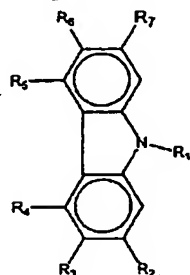


が含まれる。

【0031】 $R_2$  から  $R_7$  はホール輸送性カルバゾールもしくはアリールアミン基であり、これらは、有利には、それら自体電子供与性基で置換されていてもよい。

【0032】

【化11】



(I)

【0033】従来技術に、式 (I) による化合物の製造方法を見出すことができる。例えば、3, 6-ジ(ジフェニルアミノ)-9-アルキルカルバゾールの製造方法が、S. Grivalevicius, et al., 「3, 6-Di(diphenylamino)-9-alkylcarbazoles: novel hole transporting molecular glasses」Synthetic Metals, 122 (2001) 311-314に開示されており、参照により本明細書に組み込まれる。 $R_1$  のそこに開示されているアルキル基を、他の電子供与性基で置換することは可能である。ゲスト-ホスト・ルミネッセンス系におけるホスト材料としてのこれらの材料の適合性は、これまで探求されておらず、これらの用途のために適当なカルバゾール含有材料を選択する規準は系統的に利用されてこなかった。最も好ましいホール輸送性基は、次の好ましい実施形態におけるようにジフェニルアミン基である。

【0034】

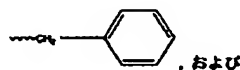
【化12】

12

\* S1あるいはT1状態をホスト材料がもつようになっている。このように、下の式 (I) において、 $R_1$  に対する適当な電子供与性基を、置換もしくは無置換アルキル電子供与性基ならびに置換、無置換、もしくはヘテロ置換芳香族電子供与性基から選択することができる。適切な電子供与性基には、限定ではないが、 $C_1 \sim C_6$  の分岐もしくは直鎖のアルキル、フェニル、

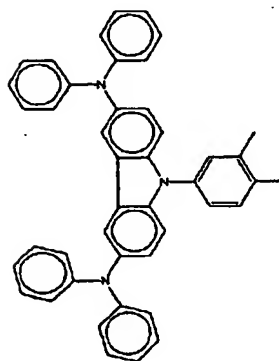
【0030】

【化10】



, および

20



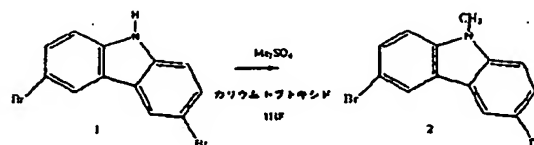
(II)

【0035】電子供与性基  $R_1$  としてメチルを有する、本発明のこの実施形態による化合物をスキーム1に従って製造した。

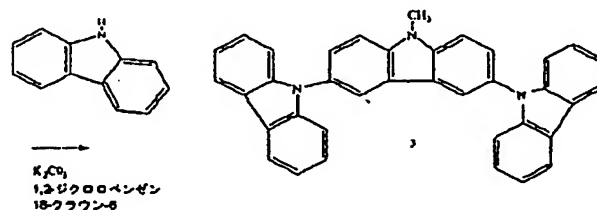
【0036】

【化13】

スキーム1



40



$K_2CO_3$   
1,2-ジクロロベンゼン  
18-クラウン-6

【0037】2.5 gの3, 6-ジプロモカルバゾールを、乾燥した窒素充填フラスコに入れ、窒素で2回フラッシュした。25 mLの無水テトラヒドロフラン (THF)、ならびに10 mLの1.0 MカリウムブトキシドのTHF溶液を、1 mLの硫酸ジメチルと共に加えた。

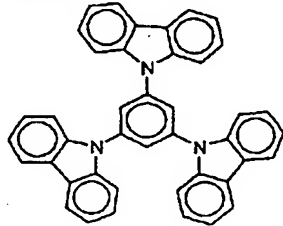
50



13

この混合物を一夜還流した。次に混合物を攪拌しながらメタノールに注ぎ、生成物(2)を固体として回収した。

【0038】次に1.417gのカルバゾール、0.7413gの銅粉末、2.21gの炭酸カリウム、および0.204gの18-クラウン-6エーテルと共に、1.226gの化合物2を、乾燥、窒素充填フラスコに入れ、窒素で2回フラッシュした。35mLの1,2-ジクロロベンゼンを加え、混合物を2日間還流した。還流後、固体を濾別し、塩化メチレンで洗浄し、棄てた。反応溶液と塩化メチレンを合わせて、この混合物の容積を、回転させながら減圧にして減らした。減容された溶液を放置し、結晶が生成した。溶液と固体を分離し、溶液を、溶離液として最初に1:4の酢酸エチル/ヘキサン溶液を、次に塩化メチレンを用いて、塩基性アルミナ・カラムに通して溶出させた。発光性の紫色のフラクシ\*



(III)

【0042】この化合物を次のようにして合成した。

【0043】1.0179gの1,3,5-トリプロモベンゼン、2.763gの $K_2CO_3$ 、1.734gのカルバゾール、および0.6255gのCu粉末を合わせて、乾燥、窒素充填フラスコに入れ、窒素で3回フラッシュした。40mLのニトロベンゼンを加え、混合物をセットして3日間還流した。還流後、高温の溶液を濾紙で減圧濾過し、次に120mLのメタノールを加えた。沈殿物の形の生成物を濾過により得た。

【0044】次に生成物をクロロホルムに再溶解し、溶\*

\* ヨンを合わせた。結晶を塩化メチレンに溶解し、塩化メチレンを用いて塩基性アルミナ・カラムに通して溶出させた。発光性の紫色のフラクションを合わせた。フラクションを回転させながら減圧にして濃縮し、酢酸エチルに注ぎ、化合物3を析出させた。

【0039】第2の実施形態において、本発明によるゲスト-ホスト系は、コアに結合したカルバゾール基と共に、電子が豊富で小さなコアを有するホスト化合物を含む。適切なコア物質には、ベンゼン、フラン、チオフェン、ピロールおよびテトラフェニルメタンが含まれる。

【0040】カルバゾール基が結合した小さなコアを有するホスト化合物の例は、トリカルバゾールベンゼン(TCB)である。

【0041】

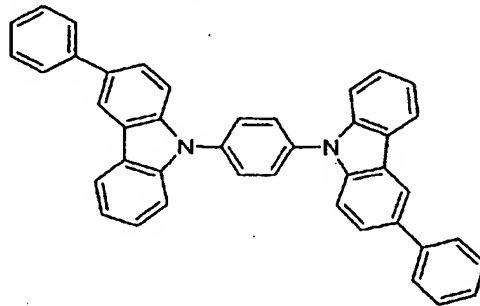
【化14】

※ 離液として8:2の塩化メチレン/ヘキサン溶液を用いて、中性アルミナ・カラムを通して溶出させた。そのフラクションを乾固させ、1:4のクロロホルム/ヘキサン溶液で再結晶した。

【0045】特に好ましい実施形態においては、カルバゾール基を電子供与性基で置換してもよい。例は、次の構造をもつ1,4-ジ(3-フェニルカルバゾリル)ベンゼンである。

【0046】

【化15】



(IV)

【0047】理論に拘束されようとは思わないが、カルバゾール基に結合する電子供与性基は、カルバゾール基の電子供与能力を高め、このことが転じて全体として材料のT1状態を高くすると考えられている。いくつかの例において、1個または複数のカルバゾール基に結合する基は、通常は電子供与性であると言われていても、その全体としての効果はカルバゾールの電子供与能力を低

下させることであるような共役度をもつ。したがって、下記の化合物(IX)および(X)の縮合ベンゼン環のような基は、カルバゾール基では好ましくない置換基である。

【0048】前記化合物(IV)を合成するために、中間体である、3-フェニル-1,2,4-トリヒドロカルバゾールを次のようにして合成した。フラスコに、

15

フェニルヒドラジン (2.16 g, 2 mmol)、4-フェニルシクロヘキサノン (3.48 g, 2 mmol)、1 mLのHClおよび20 mLの酢酸を加えた。この混合物をN<sub>2</sub>のもとで一晩還流した。冷却後、生成物を濾過し、水で洗浄し、メタノールから再結晶した。得られた収量は2.8 g (56%)であった。示差走査熱量測定 (DSC) による測定では、この化合物は131°Cの融点 (T<sub>m</sub>) を示した。

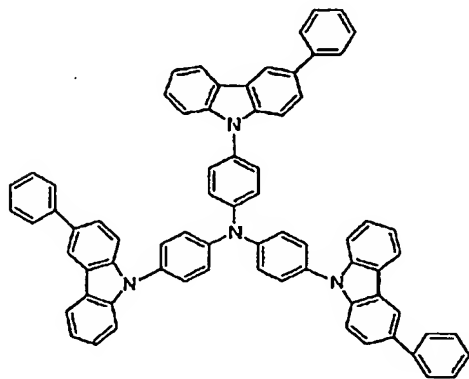
【0049】次に、中間体生成物を、5%パラジウム・チャコールを用い、250°Cで30分かけて脱水素して、3410 cm<sup>-1</sup> (NH) のIR (ニート) ピーク、およびDSCにより測定された融点T<sub>m</sub>=221°Cをもつ3-フェニルカルバゾールを得た。

【0050】次に、この3-フェニルカルバゾール (0.729 g, 3 mmol)、1,4-ジヨードベンゼン (0.495 g, 1.5 mmol)、同粉末 (0.19 g, 3 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.828 g, 6 mmol)、および18-クラウン-6エーテル (60 mg, 0.23 mmol) を、冷却器を取付け乾燥した丸底フラスコに入れた。この系を少なくとも2回、脱気およびN<sub>2</sub>バージした。N<sub>2</sub>のもとで、1,2-ジクロロベンゼン (6 mL, b. p. 180°C) を加え、混合物を2日間還流した。高温溶液をシリカ床で濾過して、固体を除いた。濾液をメタノールに滴下し、沈澱を濾過し、メタノールで洗浄した。生成物である1,4-ジ (3-フェニルカルバゾリル) -ベンゼンをトルエンから再結晶して精製した。実測の収量は0.50 g (60%) であった；T<sub>m</sub>=277°C。

【0051】別の例は、p', p', p''-トリ (3-フェニルトリカルバゾリル) トリフェニルアミン (3-ph CTPA) である。

【0052】

【化16】



(V)

16

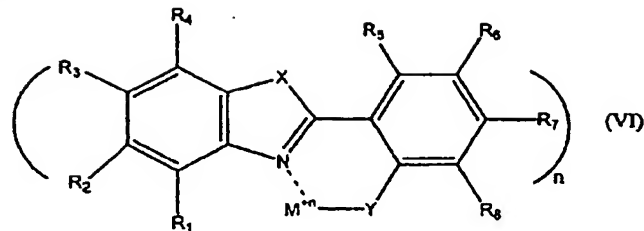
【0053】適切なゲスト発光体材料には、現に知られているかあるいは今後開発されるかのいずれかである、何らかの可視発光波長を有する、蛍光および燐光発光体が含まれる。ディスプレイ用途では、可視スペクトルの赤、緑あるいは青色部分にピークがある発光体が特に好ましい。本明細書に記載された計算による方法を用いて、候補となるホスト材料を、その材料そのものを合成する前に、選択することが可能である。しかし、計算による方法は、類似の物質の間でのT<sub>1</sub>のエネルギー準位に関する傾向についてのみに信頼しうる情報を与え、特定の化合物に対する実際のT<sub>1</sub>準位を与えないということ

を認めなければならない。【0054】赤、緑、青、白および黄色のいくつかの適切な蛍光ドーパントが、B. R. Hsieh, Ed., 「Organic Light Emitting Materials and Devices」Macromolecular Symposia, 125, 1-48 (1997) に記載されており、参照により本明細書に組み込まれる。

【0055】燐光ドーパントは比較的まれである。Irppy3は、緑色の燐光を発生し、実施例で用いられている。一連の青色燐光発光体が、WO 01/39234 に開示されており、次の構造をもち、

【0056】

【化17】

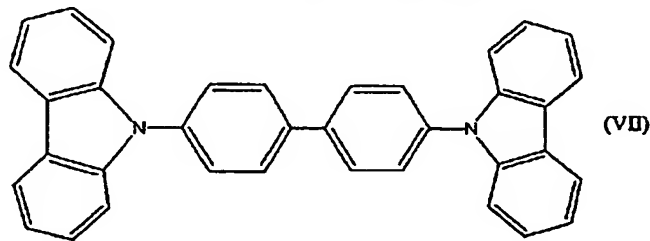


Mは金属（亜鉛など）を表し；XおよびYは独立にOまたはSであり；nは1から3の整数であり；またR<sub>1</sub>からR<sub>8</sub>は独立に、水素、アリールまたはアルキルである。WO 01/39234は、参照により本明細書に組み込まれる。

\*【0057】本発明によるホスト材料の適合性を、次の構造をもつ、標準的なホストであるCBPとの比較で例示することができる。

【0058】

\*【化18】

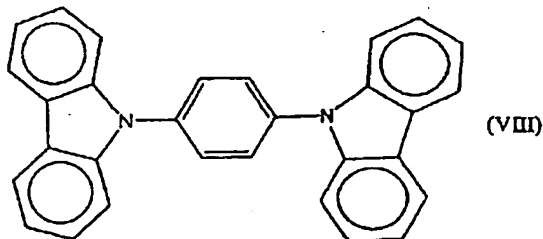


【0059】CBPは、約475nmに近い波長およびそれ以下のゲスト発光体に対しては、CBPがこの波長に発光ピークをもつので、通常適切なホストではない。本明細書における発明者等は、カルバゾール部分に電子供与性基を付けるか、あるいはそれに結合するカルバゾール部分をもつ、電子が豊富で小さなコアを用いることにより、より短い波長の発光性ゲストを収容するように、ゲストに対するホストの第1の1重項または3重項励起状態が高くなるということを見出した。

【0060】例えば、化合物1、4-ビス（カルバゾリル）ベンゼン（CCP）は次の構造をもち、

【0061】

【化19】



※  
表1

	T1 最大値	T1 ピーク
CBP	2.81	2.67
CCP	3.08	3.02

【0063】CBPおよびCCPの合成は、B. E. Koene, et al., 「Asymmetric Triaryldiamines as Thermally Stable Hole Transporting Layers for Organic Light

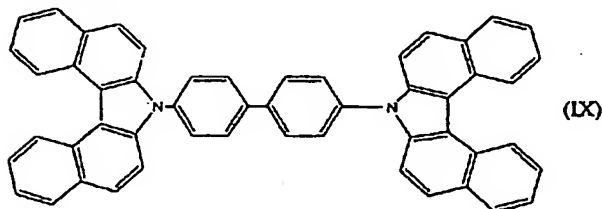
Emitting Devices」Chem. Mater. Vol. 10, No. 8, 2235-2250 (1998)に記載されており、参照により本明細書に組み込まれる。

【0064】比較例として、CBP類似物であり、次の

構造をもつ、1,4-ビス-ジベンゾカルバゾリルジフェニル (db-CBP) を、Ullman のカップリング反応を用いて調製した。

【0065】

【化20】

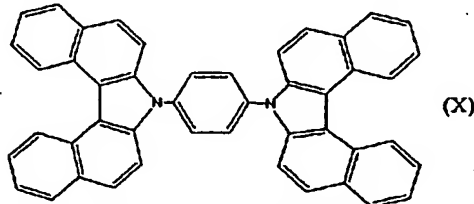


【0066】ゲスト-ホスト系においてホストとしてこの化合物を用いることは、ビフェニル・コアのために、本発明の範囲外であろう。また、カルバゾール基上の縮合ベンゼン環はカルバゾール基の電子供与性を弱め、T1を低くする。

【0067】さらなる比較例として、次の構造をもつ1,4-ビス-(ジベンゾカルバゾリル)ベンゼン (db-CCP) を調製した。

【0068】

【化21】



【0069】カルバゾール部分の縮合ベンゼン環は、カルバゾールの電子供与性を低下させるので、ゲスト-ホスト系のホスト材料としてこの化合物を使用することは好ましいことではないであろう。このような材料は、5 \*

表2

ホスト	HOMO (計算値)	T1 (計算値)	T1 (最大値)	T1 (ピーク)	ルーメン/W
CBP	-7.22	0.01	2.81	2.67	6.2
db-CBP	-6.95	-0.39	2.45	2.38	<0.3
CCP	-7.25	-0.06	3.08	3.02	0.7
db-CCP	-6.95	-0.39	2.42	2.37	0.01
TCB	-7.60	0.11	3.07	2.82	1.8
3-ph TCB	-6.93	0.10	2.92	2.82	12.2

【0073】こうして、短波長発光性ゲストにとってCBPより優れたホスト材料が、電子が豊富なコアにカルバゾール基を付けることにより得られ、電子供与性基をそのカルバゾール基に付けることによりさらに有利にそれを修飾することができる。

\*00nmより短い(青色領域にある)特性発光波長をもつ発光体に対する良好なホストではないかもしれないが、赤または緑色のゲスト発光体に対しては適切なホストでありうる。

【0070】TCBおよび3-ph TCBを含む前記の化合物を、Irppy<sub>3</sub>、ゲスト発光体ドーパントを用いてOLEDで試験した。全ての有機層を、 $10^{-4}$  Paで、酸化インジウム・スズ (ITO) 上に、ULVAC加熱蒸着チャンバで加熱蒸着により蒸着した。日本の同仁化学研究所から購入した、N, N'-ビス(1-ナフチル)-N, N'-1-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン ( $\alpha$ -NPB) の層を40nmの厚さに蒸着し、続いて、ホスト材料にドーパされたIrppy<sub>3</sub> (5%wt/wt) からなる厚さ40nmの発光層、厚さ10nmのバソクプロイン (Bathocuproine, BCP) からなる励起子ブロック層、および厚さ400nmのAlQ<sub>3</sub>・Irppy<sub>3</sub> からなる電子輸送層を蒸着し、AlQ<sub>3</sub>、およびBCPは日本の同仁化学研究所から入手した。150nmのアルミニウムで被覆された10nmのアルミニウム-リチウム合金 (AlLi) (Li 1.8wt%) をカソードとして蒸着した。

【0071】前記OLEDの光放出 (photoemission) を、日立 F-4500分光蛍光光度計で光ルミネッセンスを用いて測定した。結果が、各化合物に対するルミネッセンス効率、T1測定値 (最大値)、T1測定値 (ピーク) およびHOMO計算値を含めて、下の表2にまとめられている。傾向を示すT1の計算値もまた与えられている。

【0072】

【表2】

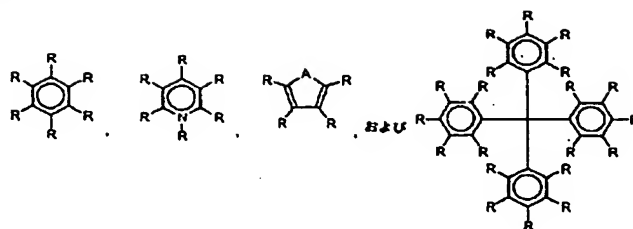
【0074】コアに結合したカルバゾール基と共に、電子が豊富で小さなコアを有するホスト材料化合物を次の式により表すことができ、

【0075】

【化22】

21

22



AはO、SまたはNであり、少なくとも2個のRはカル  
バゾールまたは置換されたカルバゾールである。適切な  
ゲストは、このホスト化合物より低い第1励起3重項状  
態をもつ、約500nmより短い波長の蛍光発光体であ\*

\*りうる。

【0076】前記の具体例は、例示のためであるにすぎ  
ず、本発明の限定であると見なされるべきでなく、本発  
明は特許請求の範囲により限定される。

フロントページの続き

(72)発明者 ジャンビン チェン  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
92612, アーバイン, イノベーション  
ドライブ 110 キヤノン デベロップメ  
ント アメリカス, インコーポレイテッ  
ド 内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 DB03 FA01  
4C204 BB05 BB09 CB25 DB01 FB03  
FB16 GB01 GB32